Ueber die

Einwirkung von Hydroxylamin auf Isorosindon und Thiorosindon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. b. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Karl Arntz
aus Weidenthal.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1906.

Erlangen 1906.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. Otto Fischer.
Dekan: Prof. Dr. Fester.

Dem Andenken

meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

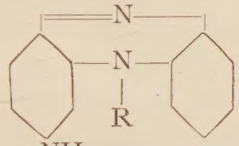
https://archive.org/details/IA41549826_0102

A. Einleitung.

Die langdauernden Untersuchungen über die Konstitution der Farbstoffe der Safranin- und Indulingruppe haben sich in der neueren Zeit soweit geklärt, dass alle diese Substanzen als Abkömmlinge der Azine zu betrachten sind, — derart, dass ein Azinstickstoff durch Substitution von Radikalen entweder dreiwertig bleibt oder in Ammoniumstickstoff übergeht.

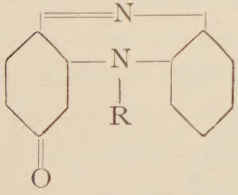
Für den einfachsten Typus hat man dann folgende Formelbilder:

I.



Aposafraninreihe

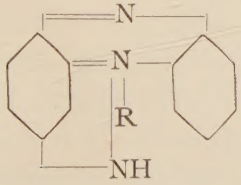
resp.



Aposafranonreihe

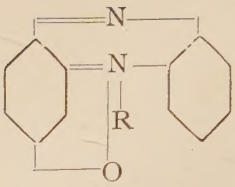
(Formeln von O. Fischer und E. Hepp) oder nach der Formel von Nietzki-Kehrmann

II.



Aposafraninreihe

resp.



Aposafranonreihe.

Die vielen Versuche haben zu einer definitiven Entscheidung nicht geführt, da für beide Ansichten mehrfache Gründe sprechen. Ueberhaupt scheint das Problem im Rahmeu dieser Formeln nicht eindeutig gelöst werden zu können; so haben wiederholt O. Fischer und E. Hepp darauf aufmerksam gemacht, dass man mit einer Formel nicht alles erklären kann, ähnlich wie ja auch mit einer Benzolformel die Eigenschaften aller Benzolderivate nicht zu umfassen sind.

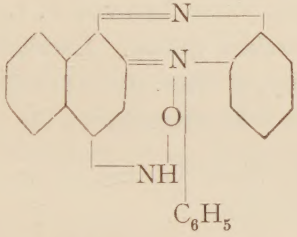
Bei Besprechung der Gründe für die obigen Formeln, d. h. Parachinoid oder Orthochinoid, war die Einwirkung von Hydroxylamin häufiger betont worden. Schien es doch zeitweise, dass die hierbei entstehenden Substanzen, die zunächst als Oxime aufgefasst wurden, die Entscheidung zu Gunsten der Parachinonformel bringen wollten. Jedoch hat sich dies als irrtümlich erwiesen, da diese Substanzen sich als den Oximen isomere Aminoverbindungen ergaben.

Ich will hier nicht näher auf das Konstitutionsproblem der Safranine etc. eingehen, zumal auch Werner in einem zu Nürnberg im Verein deutscher Chemiker gehaltenen Vortrag das Problem mit dem entweder die Parachinon- oder die Orthochinonformel für nicht lösbar erklärt hat. Vielmehr müsse man dieses Problem unter Aufgabe starrer Konstitutionsformeln betrachten; [siehe darüber den Vortrag: (Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker)].

Ich wende mich nun meinem eigentlichen Thema

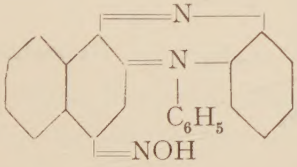
zu, welches ich auf Veranlassung von O. Fischer und E. Hepp experimentell behandelt und zu einem gewissen Abschluss gebracht habe.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Safraninabkömmlinge ist schon, wie bemerkt, öfters studiert worden. So erhielten F. Kehrmann und C. Locher (Ber. 31 II 2433 (1898) bei der Einwirkung desselben auf 6—Oxamino-phenylnaphtophenazoniumanhydrit eine Substanz in rubinroten Prismen, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure grün löste und sich beim Erhitzen auf 233° zusetzte, ohne scharfen Schmelzpunkt zu besitzen. Die Substanz ist in alkoholischer Lösung carminrot. Dieselben stellten hierfür die Formel



auf,

besprechen allerdings auch die Formel eines Rosindonoxims,

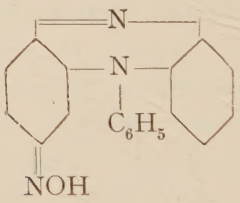


die ja eine isomere Verbindung bezeichnet, geben aber der ersteren Formulierung den Vorzug und zwar wegen Unlöslichkeit der Substanz in Alkalien und Nicht-Existenz eines Acetylderivates. Die angegebenen Gründe sind jedoch nicht stichhaltig. Denn erstens gibt es Oxime, die sich nicht in Alkalien lösen, und zweitens sollte doch gerade die nach der ersten

Formel konstituierte Substanz, da sie Imidwasserstoff besitzt, acetylierbar sein. Wie später gezeigt wird, lässt sich die Substanz glatt in Rosindon spalten, wodurch allerdings keine Entscheidung zwischen den beiden Formeln gebracht wird, aber bewiesen ist, dass das Hydroxylamin auf den Chinonsauerstoff allein wirkt — nicht etwa amidierend, wie auf Isorosindon und Aposafranon. Dieselbe Substanz, soviel die Eigenschaften erkennen lassen, erhielt W. Dilthey (Ber. 33, 1492 u. 33, 3358 [1900] und Dissertation, Erlangen 1900) aus Thiorosindon und Hydroxylamin. Dann teilten O. Fischer u. E. Hepp Ber. 33, 1489 u. 1490 [1900] mit, dass Aposafranon, Isorosindon und ms-o-Tolylisorosindon (nach Versuchen von F. Linnemann) mit Hydroxylamin Oxime geben. Endlich fanden O. Fischer und E. Hepp (Ber. 36, 1812 [1903], dass auch Naphtoxazon mit Hydroxylamin ein Oxim gäbe.

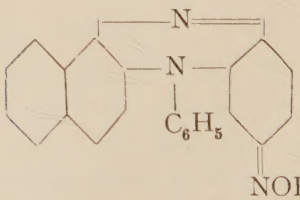
Die Formeln für diese Substanzen wurden in folgender Weise angenommen:

I.



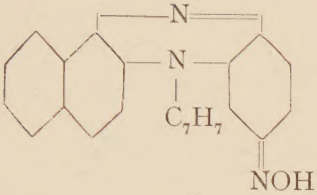
Aposafranonoxim

II.



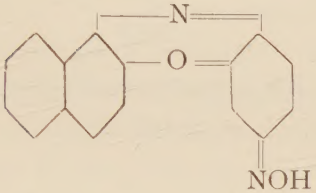
Isorosindonoxim

III.



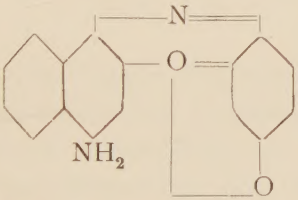
ms. Ortho-Tolylisorosindonoxim

IV.



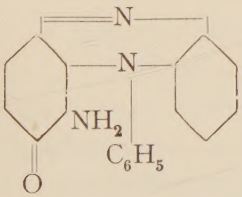
Naphtophenoxazonoxim.

Mit diesem letzteren Körper beschäftigten sich später F. Kehrmann und H. de Gotran und wiesen nach, dass demselben die isomere Formel eines Aminonaphtophenoxazons zukomme,

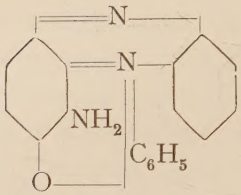


indem sie 4wertigen Sauerstoff annahmen.

Kurz darauf fanden O. Fischer und E. Hepp (Ber. 38 III 3435), dass das Aposafranonoxim ebenfalls die isomere Formel



resp.



haben müsse und deuteten an, dass es beim Isorosindonoxim wohl auch so sei.

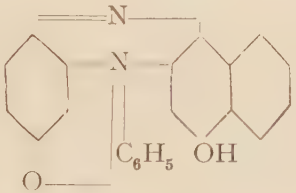
Durch die folgenden Versuche ist dies zur Gewissheit geworden, indem das Isorosindonoxim nunmehr als Aminoisorosindon betrachtet werden muss.

B. Experimentelles.

I. Teil.

Einwirkung von concentrierter Salzsäure auf Isorosindon unter Druck.

Bei längerem Kochen von Isorosindon mit alkoholischem Kali entsteht bekanntlich das symm. Oxyisorosindon,



das auch unter dem Namen Naphtosafranol bekannt ist. Dasselbe ist ferner als Spaltungsprodukt verschiedener Rosindulinabkömmlinge, z. B. des symm. Bz. 2 Amido-Phenyl-Rosindulins und des symm. Anilido-Phenylrosindulins (Ann. 272, [319 u. 322] und Ann. 286, [218 u. 219]) erhalten worden.

Neuerdings gelang uns eine weitere Synthese dieses Naphtosafranols. Wir verfuhren hierbei folgendermassen:

Wir erhitzten 1 gr Isorosindon mit 10 ccm HCl und 10 ccm Eisessig 5 Stunden lang auf 170°. Das Isorosindon war nach dieser Zeit fast noch vollständig unverändert. Wir gingen nun zu einer höheren Temperatur über. Bei siebenstündigem Erhitzen auf 200°

ging die Umsetzung von statten. Wir verdünnten nun den Röhreninhalt mit Wasser, filtrierten, übergossen den Niederschlag mit einer sehr verdünnten Natronlauge (auf 1 Liter Wasser 10 ccm Natronlauge) und kochten den Niederschlag damit wiederholt aus. Das alkalische Filtrat wurde nun zum Sieden erhitzt und dann mit wenig Eisessig versetzt, wodurch das Naphto-Safranol ausfiel. Dasselbe wurde abfiltriert, getrocknet und aus einer Mischung von 1 Teil absoluten Alkohol und 1 Teil Benzol umkrystallisiert. Hierbei nimmt man zweckmässig viel Lösungsmittel, das man später wieder abdestilliert. Der Körper scheidet sich in den bekannten Krystallen ab, die die verschiedenen, farbenprächtigen Reaktionen des Naphto-Safranols geben.

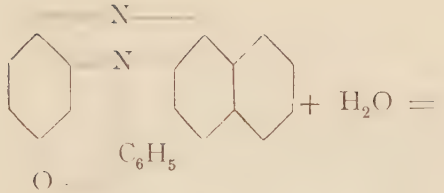
Analyse:

Berechnet für	$C_{22}H_{14}N_2O_2$
berechnet:	8,20 % N
gefunden:	8,35 % N

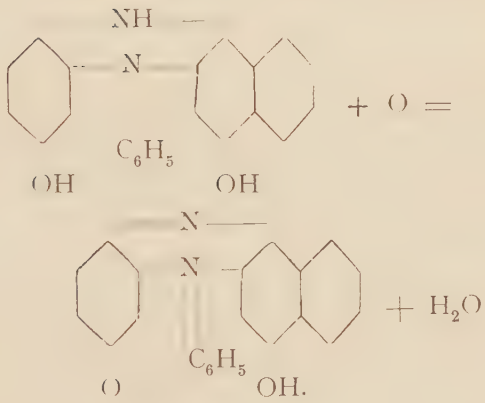
0,1380 gr ergaben bei 18° C und 747 mm Druck 10,0 ccm N.

Es ist dies also ein weiterer Beweis dafür, wie leicht Isorosinduline unter gegebenen Bedingungen in Naphtosafranine übergehen können. Die Reaktion hängt offenbar mit dem Chinoncharakter des Moleküls zusammen. Sowie z. B. Chinon beim Behandeln mit Essigsäureanhydrit nach J. Thiele ein Tri-Acetylprodukt des Oxyhydrochinons gibt, so wirkt auch in unserem Falle das Isorosindon als Chinonderivat oxydierend auf den sehr reaktionsfähigen Naphtalinkern. Jedoch bildet sich hier kein beständiges Leukoprodukt, da diese sich sofort an der Luft oxydieren.

I.



II.



II. Teil.

Einwirkung von Ammoniak auf Isorosindon und zwar

a) von wässerigem Ammoniak,

b) von alkoholischem Ammoniak.

Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf in Alkohol gelöstes Isorosindon erhält man bekanntlich einen aus schönen grünen Nadeln oder Wärzchen bestehenden Körper, der bisher unter dem Namen Isorosindonoxim

bekannt war. O. Fischer und E. Hepp versuchten nun, diesen Körper durch direktes Einwirken von Ammoniak unter Druck zu gewinnen. Jedoch waren die Resultate nicht günstig, da stets, einerlei ob man mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak erhitzte, das Aminoprodukt nur in minimalen Ausbeuten erhalten wurde. Während Aposafranon sich, wie beschrieben, sehr leicht mit Ammoniak in Aminoaposafranon verwandelt, ist dies bei dem analogen Isorosindon irgendwie glatt nicht durchführbar. Ich verfuhr hierbei folgendermassen:

a) **Anwendung von wässerigem Ammoniak.**

1 gr Isorosindon wurde mit 1 gr NH_4Cl und 10 ccm Ammoniak 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Isorosindon war darnach noch vollständig unverändert. Bei 5stündigem Erhitzen auf 165° fand dagegen eine Veränderung des Isorosindons statt. Es entstand ein Körper, der sich mit dunkelroter Farbe in Alkohol und Salzsäure löste, während Isorosindon sich in derselben Lösung gelbbraun löst. Wir machten diese Lösung nun mit Ammoniak alkalisch und destillierten Lösungsmittel ab. Es schied sich nun ein Pulver von schwarzdunkelblauer Farbe aus, das sich in concentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löste, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot und schliesslich in Gelb übergeht. Doch ist die blaue Farbe von einer anderen Nuance als die Lösung des Isorosindons in concentrierter Schwefelsäure. Das Pulver ist stark verharzt und enthält nur sehr wenig Farbstoff. Ein dritter Versuch wurde mit stark concentriertem Ammoniak und 5stündigem Erhitzen auf 155° gemacht. Auch hier schied sich dieselbe Masse, stangenförmig zusammengeschmolzen, im Rohr ab.

Dieselbe besteht aus unverändertem Isorosindon und einem anderen, stark verharzten Körper.

b) Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.
(Dargestellt durch Einleiten von getrocknetem Ammoniakgas in absoluten Alkohol.)

Nach 5 stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 145° war das Isorosindon noch vollständig unverändert. Bei 6stündigem Erhitzen auf 170° ebenso. Nach 6stündigem Erhitzen auf 210° schlug die Farbe des Isorosindons in eine mehr hellrote um. Doch war auch hier, wie bei Anwendung von wässerigem Ammoniak, starke Verharzung eingetreten.

Da nun auf dem angegebenen Wege der Beweis, dass Isorosindonoxim mit Aminoisorosindon identisch sei, nicht einwandfrei erbracht werden konnte, musste man andere Verfahren einschlagen. Es liess sich durch die verschiedensten Reaktionen nachweisen, dass die Substanz tatsächlich eine Aminogruppe enthält.

III. Teil.

Symm. Aminoisorosindon.

Ber. 33, 1485 u. 38, 3435.

Das Aminoisorosindon, bisher unter dem Namen Isorosindonoxim bekannt, wird am besten auf folgende Weise dargestellt:

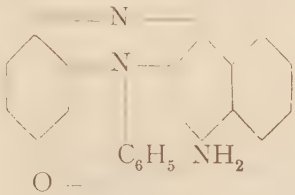
Man löst 2 gr Isorosindon in 50 ccm absoluten Alkohols, setzt 15 ccm einer Natronlauge 1 : 3 zu, lässt auf 40—50° erkalten und gibt hierauf eine concentrierte wässerige Lösung von 12 gr salzsaurem

Hydroxylamin unter Schütteln in 3—4 Portionen zu, wobei man vor jedem weiteren Zusatz von Hydroxylamin wieder ca. 15 ccm der Natronlauge 1 : 3 in die Lösung giesst. Die Lösung kommt zum Sieden, wird allmählich braun und scheidet nach längerem Stehen grünmetallglänzende Blättchen oder flache Spiesse ab. Man lässt über Nacht stehen, filtriert ab und wäscht zunächst mit Wasser nach zur Entfernung von NaCl, sodann mit ca. 60prozentischem Alkohol, um unverändertes Isorosindon in Lösung zu bringen. Man wäscht so lange, bis der Waschalkohol der zuerst rot durchläuft, eine braune Farbe angenommen hat. Die Substanz wird getrocknet und aus einer Mischung von gleichen Teilen absoluten Alkohols und Benzols umkrystallisiert, wobei man ziemlich viel Lösungsmittel anwendet, das man dann wieder abdestilliert.

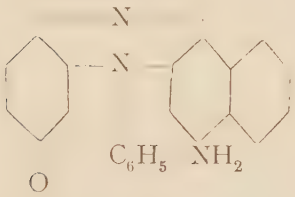
Während man nun anfangs das Isorosindonoxim, — wie dies ja sein Name schon sagt — seiner Entstehungsweise nach für ein Oxim hielt, tauchten bald Zweifel darüber auf, ob seine Constitution wirklich dementsprechend sei. Man legte sich die Frage vor, ob das Hydroxylamin bei der Entstehung dieses Körpers nicht etwa amidierend wirke, besonders da man bezüglich verschiedener aus Aposafranon und Naphtoxazolon mit Hydroxylamin dargestellter Verbindungen zu der Ansicht gelangt war, dass diese Verbindungen keine Oxime, sondern Aminoaposafranone seien.

Ich machte es mir nun zur Aufgabe, den Nachweis zu erbringen, dass dies auch wirklich der Fall ist, und in der Tat ist es gelungen, durch Darstellung verschiedener Substitutionsprodukte dieses Körpers sowie durch seine Ueberführung in verschiedene

andere, bekannte Verbindungen den strikten Beweis zu erbringen, dass das Aminoisorosindon — so nennen wir von nun an das Isorosindonoxim — wirklich ein primäres Amin ist. Dasselbe besitzt demnach ziemlich sicher folgende Constitution:



resp.



a) Darstellung des Acetamino-Isorosindons.

Um den Nachweis für obige Behauptung zu erbringen, wurde zunächst die Acetylverbindung des Aminoisorosindons dargestellt. Man erwärmte 1 gr Aminoisorosindon mit 5—10 gr Essigsäure-Anhydrit auf dem Wasserbade. Nach einiger Zeit trat ein Farbenumschlag von braun in rot ein und es schied sich nach dem Erkalten ein Körper ab, der aus metallisch glänzenden, stahlblauen Blättchen besteht. Derselbe wurde aus Eisessig umkrystallisiert, wobei er sich als rotes, krystallinisches Pulver abschied. Derselbe löst sich mit ziegelroter Farbe in Alkohol, die beim Zusatz von concentrierter Salzsäure in Gelb umschlägt. Aminoisorosindon löst sich in Alkohol mit braunroter Farbe und wird beim Zusatz von concentrierter Salzsäure grünlich. In concentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung blauviolett.

Analyse:

Berechnet für $C_{24}H_{17}N_3O_2$

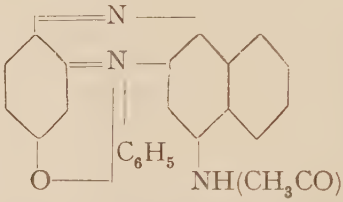
berechnet: 75,99 % C, 4,49 % H, 11,08 % N

gefunden: 76,01 % C, 4,60 % H, 11,26 % N

0,1830 gr ergaben 0,5100 gr CO_2 und 0,0753 gr H_2O.

0,1570 gr ergaben bei 15° C und 746 mm Druck 15,2 ccm N.

Nach dem Ergebnis der Analyse sowie nach der Art seines Entstehens dürfte dieser Körper als Acetaminoisorosindon anzusprechen sein und ihm folgende Constitution zukommen:



b) Darstellung des Benziliden-Aminoisorosindons.

Ein weiterer Beweis dafür, dass das Aminisorosindon wirklich ein primäres Amin ist, wurde erbracht durch die Herstellung seiner Benzilidenverbindung. Man erhitzte Aminoisorosindon mit der gleichen Gewichtsmenge Benzaldehyd auf dem Wasserbade. Hierbei kann man die Abscheidung von Wasser deutlich wahrnehmen. Nach 2—3stündigem Erhitzen setzt man 200—300 ccm absoluten Alkohol zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach einiger Zeit scheidet sich ein ziegelroter krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wird wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, heiss filtriert und heiss gewaschen, um etwa unverändertes Aminoisorosindon zu entfernen, das in Alkohol löslich ist, während die Benzilidenverbindung darin

unlöslich bezw. sehr schwer löslich ist. Man kann den Körper aus Chloroform oder aus Pyridin umkrystallisieren, doch bekommt man dabei eine recht schlechte Ausbeute, da sehr viel in der Mutterlauge zurückbleibt. Der Körper löst sich in concentrierter Schwefelsäure violett. In verdünnter Schwefelsäure ist er in der Kälte unlöslich, beim Erhitzen wird er dagegen unter Wasseraufnahme in Aminoisorosindon und Benzaldehyd zersetzt. Das Aminoisorosindon löst sich hierbei mit brauner Farbe in der Säure, während man den entstandenen Benzaldehyd am Geruche sehr leicht wahrnehmen kann.

Analyse:

Berechnet für $C_{29}H_{19}N_3O_2$

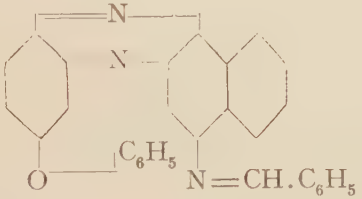
berechnet: 81,88 % C, 4,47 % H, 9,88 % N

gefunden: 81,70 % C, 4,49 % H, 10,03 % N

0,2444 gr ergaben 0,7321 gr CO_2 und 0,0981 gr H_2O.

0,1698 gr ergaben bei 729 mm Druck und 19° C. 15,2 ccm N.

Dem Körper dürfte demnach folgende Constitution zukommen:



c) Darstellung des p-Nitrobenzilidenaminoisorosindons.

In analoger Weise wie die Benzilidenverbindung des Aminoisorosindons stellten wir auch dessen p-Nitrobenziliden-Verbindung dar. 2 gr Aminoisorosindon werden mit der gleichen Gewichtsmenge p-Nitro-

benzaldehyd ca. 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei kann man die Abspaltung von Wasser noch besser wahrnehmen als bei der vorhergehenden Synthese. Man gibt nun ca. 200—300 gr Xylol zu, kocht und filtriert heiss. Hierauf setzt man entweder ca. 100 ccm absoluten Alkohol zu und kocht wieder, wobei sich ein Körper abscheidet, der heiss filtriert und heiss nachgewaschen wird; oder aber, man lässt die Xylollösung erkalten, wobei sich der Körper ebenfalls abscheidet. In diesem Falle wird derselbe mit viel absolutem Alkohol — ca. 500—600 ccm — längere Zeit gekocht, wobei er in Lösung geht, (Unterschied von der einfachen Benzilidenverbindung) sich in der Kälte aber wieder sofort abscheidet und zwar in krystallinisch braunen Blättchen. Man kann ihn ebenfalls aus Pyridin umkrystallisieren, doch bekommt man auch hierbei, ebenso wie bei der Benzilidenverbindung, wenig wieder zurück, da die Mutterlauge einen grossen Teil zurückhält. Der Körper löst sich in concentrierter Schwefelsäure violett; in verdünnter Schwefelsäure ist er in der Kälte unlöslich, zerfällt aber beim Erhitzen in p-Nitro-Benzaldehyd und Aminoisorosindon, wobei das abgespaltene Aminoisorosindon die Lösung rotbraun färbt.

Analyse:

Berechnet für $C_{29}H_{18}N_4O_3$

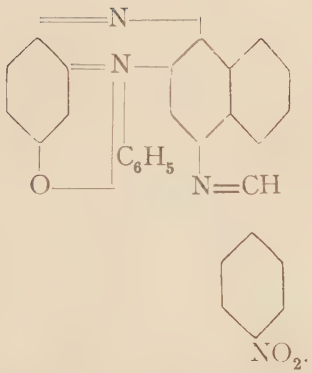
berechnet: 74,02 % C, 3,83 % H, 11,91 % N

gefunden: 73,92 % C, 4,01 % H, 11,95 % N

0,1964 gr ergaben 0,5323 gr CO_2 und 0,0704 gr H_2O.

0,1652 gr ergaben bei 729 mm Druck und 19° C 17,6 ccm N.

Der Körper dürfte folgende Konstitution haben:



d) Ueberführung von Aminoisorosindon in Isorosindon.

Einen weiteren Beweis dafür, dass das Aminoisorosindon ein primäres Amin ist, dürften wir dadurch erbracht haben, dass es uns gelungen ist, dasselbe durch Diazotieren und darauffolgendes Kochen mit Alkohol in Isorosindon zurückzuverwandeln.

Zu diesem Zwecke lösten wir 1 gr Aminoisorosindon in verdünnter Schwefelsäure, kühlten und versetzten hierauf mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit. Dann setzten wir Alkohol zu, erhitzten längere Zeit zum Sieden, versetzten mit Ammoniak, um das nun entstandene schwefelsaure Isorosindon in die freie Base zu verwandeln, destillierten Lösungsmittel ab und liessen auskrystallisieren.

Aus der Lösung scheidet sich Isorosindon ab, das sowohl nach seinen Reaktionen als auch durch Analyse als dieser Körper erkannt wurde.

Analyse:

Berechnet für $C_{22}H_{14}N_2O$

berechnet: 8,70 % N

gefunden: 8,89 % N

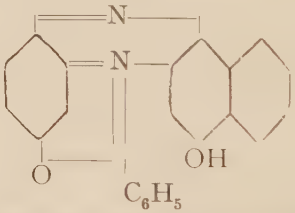
0,2312 gr ergaben bei 15° C. und 745 mm Druck 17,7 ccm N.

e) Umwandlung von Aminoisorosindon in Naphtosafranol.

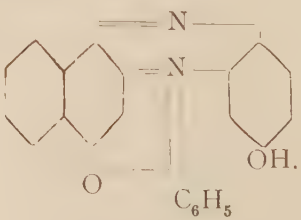
Durch Darstellung der Acetyl-, der Benziliden und p-Nitrobenzilidenverbindung des Aminoisorosindons sowie ferner dadurch, dass wir das Amin durch Diazotieren und nachheriges Kochen mit Alkohol in Isorosindon zurückverwandelten, dürfte der Beweis erbracht sein, dass diese Verbindung wirklich ein primäres Amin ist. Nun wäre noch die Frage zu beantworten, an welcher Stelle die Aminogruppe sitzt.

Der folgende Versuch dürfte auch darüber Auskunft geben.

Kocht man nämlich Aminoisorosindon längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge — ca. 30 Stunden lang — (man nimmt hierzu auf 1 gr Aminoisorosindon zweckmässig 10 gr Aetzkali und 30 ccm gewöhnlichen Alkohol) so geht die Aminoverbindung in ein im 4. Teil dieser Arbeit beschriebenes Oxyisorosindon sowie auch in etwas Naphtosafranol über. Dieses Oxyisorosindon besitzt die Constitution

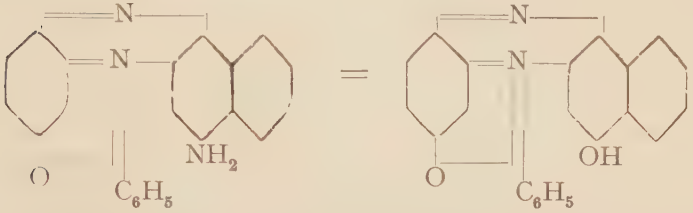


während dem Naphtosafranol bekanntlich folgende Constitution zukommt:

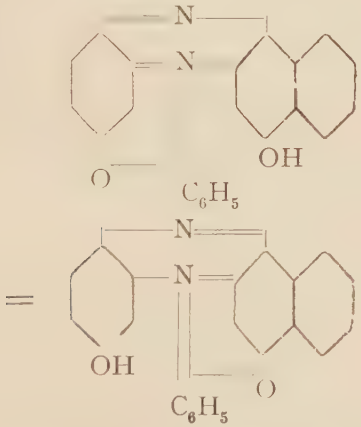


Der Vorgang dürfte sich hierbei folgendermassen abspielen:

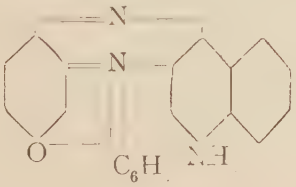
Aus dem Aminoisorosindon entsteht zuerst das sym. Oxyisorosindon:



Ein Teil dieses sym. Oxyisorosindons lagert sich in Naphtosafranol um, wobei die doppelte Bindung der Stickstoff-Atome wechselt:



Diese Annahme ist schon deshalb nicht von der Hand zu weisen, weil sich ja in letzter Zeit wiederholt gezeigt hat, wie leicht Isorosinduline in Naphtosafranine übergehen. Demnach dürfte also das Aminoisorosindon ziemlich sicher die Constitution haben:



Ein weiterer Beweis hierfür wird im 4. Teile der Arbeit erbracht werden.

f) Darstellung der Salze des Aminoisorosindons.

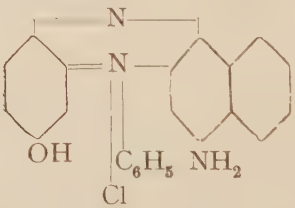
Um die Salze des Aminoisorosindons darzustellen, verfährt man folgendermassen:

Man löst ca. 2 gr Aminoisorosindon in 200 ccm Alkohol, setzt die betreffende Säure, bezw. bei einer festen Säure eine alkoholische Lösung derselben zu und lässt das Salz auskrystallisieren. Die gewöhnlich schon schön krystallinisch herauskommenden Salze kann man dann aus Alkohol noch einmal umkrystallisieren. Die Salze der Pikrin- und Benzoesäure müssen zur Entfernung der etwa ausgeschiedenen freien Säure mit heissem Wasser sorgfältig nachgewaschen werden.

Dargestellt wurden die Salze der Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure, der Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure, der Pikrin- und Benzoesäure.

Quantitativ analysiert wurden das salzsäure, essigsaure und pikrinsaure Salz.

1) Salzsaures Salz:



Berechnet für $C_{22}H_{16}N_3O_1Cl_1$

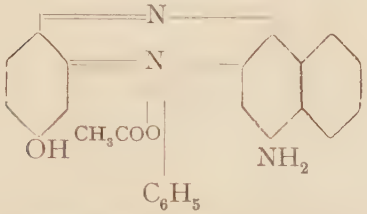
berechnet: 70,70% C, 4,27% H, 11,25% N, 9,48% Cl.
gefunden: 70,68% C, 4,39% H, 11,09% N, 9,60% Cl.

0,2108 gr ergaben 0,0816 gr AgCl.

0,1682 gr ergaben bei 21° C und 740 mm Druck 16,5 ccm N.

0,2100 gr ergaben 0,5442 gr CO_2 und 0,0824 gr H_2O.

2) Essigsaures Salz:



Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3O_3$

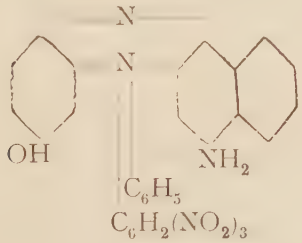
berechnet: 72,54% C, 4,79% H, 10,59% N.

gefunden: 72,41% C, 4,95% H, 10,68% N.

0,1650 gr ergaben bei 19° C und 744 mm Druck 15,4 ccm N.

0,2112 gr ergaben 0,5607 gr CO_2 und 0,0935 gr H_2O.

3) Pikrinsaures Salz:



Berechnet für $C_{28}H_{18}O_8N_6$

berechnet: 14,87% N.

gefunden: 14,77% N.

0,1420 gr ergaben bei 21° C und 743 mm Druck 18,5 ccm N.

Die Farbe der alkoholischen Lösung ist für jedes Salz verschieden und schwankt zwischen ziegelrot und tiefbraun.

Das salpetersaure Salz erhält man in glänzend grünen Blättchen.

Das Weinsaure in dünnen grünen Nadeln, die beim Trocknen rot werden.

Das Oxalsaure in grünen Wärzchen oder Nadeln.

Das Chlorwasserstoffsaure in schwarzgrünen Wärzchen.

Das Bromwasserstoffsaure in feinen grünen Nadeln.

Das der Benzoesäure in grünen Spiessen, ebenso das der Essigsäure.

Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisiert in breiten grünen Nadeln, das Pikrat in blaugrünen Körnchen.

IV. Teil.

Symmetrisches Oxyisorosindon.

a) Darstellung durch Erhitzen von Aminoisorosindon mit Säuren unter Druck.

Es ist uns gelungen, durch Erhitzen von Aminoisorosindon mit Salzsäure unter Druck ein neues Oxyisorosindon darzustellen, dem wir zum Unterschied von anderen Oxyisorosindonen den Namen symmetrisches Oxyisorosindon gegeben haben.

Dasselbe wird folgendermassen dargestellt:

2 gr Aminoisorosindon werden entweder mit 10 ccm concentrierter Salzsäure und 10 ccm Eisessig oder mit 4 ccm concentrierter Schwefelsäure, 4 ccm Eisessig und 8 ccm Wasser 7—8 Stunden unter Druck auf 180—190° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit etwa 300 ccm Wasser versetzt, filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Dann wird derselbe mit 1 Liter Wasser, 200 ccm Alkohol und 10 ccm Natronlauge zum Sieden erhitzt und ca. 1 Stunde lang sieden lassen. Hierauf wird vom Unlöslichen abfiltriert und dasselbe noch 1 bis 2mal in der gleichen Weise aus-

gekocht. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt und dann mit etwas Eisessig versetzt, wobei sich nun das Oxyisorosindon in ziegelroten Flocken abscheidet, die nach ca. 10 Minuten braunrot und krystallinisch geworden sind. Dasselbe wird abfiltriert, getrocknet und aus gleichen Mengen absoluten Alkohols und Benzols umkrystallisiert. Auch hierbei muss man ziemlich viel Lösungsmittel anwenden, das man, nachdem der Körper in Lösung gegangen, wieder abdestilliert. Das Oxyisorosindon scheidet sich aus dieser Lösung in braunen, glänzenden Blättchen ab. Wir krystallisierten es hierauf nochmals aus Pyridin um und erhielten es so in glänzenden, dunkelbraunen Wärzchen.

Analyse:

Berechnet für $C_{22}H_{14}N_2O_2$

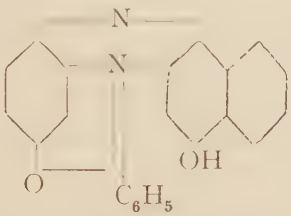
berechnet: 78,10 % C, 4,14 % H, 8,20 % N

gefunden: 78,09 % C, 4,35 % H, 8,31 % N.

0,1755 gr ergaben bei 18° C und 739 mm Druck 12,8 ccm N.

0,2121 gr ergaben 0,6072 gr CO_2 und 0,0826 gr H_2O.

Dem symmetrischen Oxyisorosindon dürfte demnach folgende Formel zukommen:

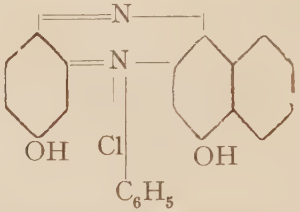


Das Oxyisorosindon löst sich in Alkohol braunrot, in verdünnter Natronlauge — sehr schwer allerdings — gelbrot. Beide Lösungen werden auf Zusatz einiger Tropfen concentrierter Salzsäure zitronengelb.

Giesst man nun mehr Salzsäure zu, so wird die Lösung gelbrot, dann rubinrot und zuletzt violettrot. Giesst man nun Wasser zu dieser Lösung, so wird sie wieder zitronengelb. In concentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper blauviolett und geht beim Verdünnen mit Wasser durch Rot in Orange über.

Der Körper zersetzt sich ungefähr bei 270° ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu haben.

Das salzsaure Salz des symm. Oxyisorosindons, das folgende Konstitution haben dürfte,



krystallisiert in metallisch glänzenden, schwarzgrünen Wärzchen. Das schwefelsaure Salz in schwarzgrauen Körnchen.

Das Oxyisorosindon löst sich in verdünnter wässeriger Natronlauge äusserst schwer. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz fast vollständig wieder aus. Da dieses Natriumsalz so ausserordentlich schwer löslich ist, — viel schwerer als alle bisher bekannten Natriumsalze —, so würde es sich sehr gut zum qualitativen Nachweis von Natrium eignen, falls nicht seine Eigenschaft als stark färbende Substanz dieser Verwendung ein Hindernis in den Weg legen würde.

b) Entstehen desselben Körpers durch Erhitzen von Aminoisorosindon mit alkolischem Kali unter Druck.

Dieses Oxyisorosindon bildet sich auch, wenn man 1 gr Aminoisorosindon mit einer Lösung von

10 gr Aetzkali in 30 ccm Alkohol unter Druck 7 bis 8 Stunden lang auf 160° erhitzt. Es entsteht hierbei jedoch noch ein anderer Körper, der sich in verdünnter Natronlauge mit rosaroter Farbe löst, aber nicht als das Naphtosafranol anzusprechen ist. Dass dieses hierbei nicht entsteht – wenigstens nicht in nachweisbaren Mengen — dürfte wohl auf die Anwesenheit des entstandenen freien Ammoniaks zurückzuführen sein.

c) Entstehen des gleichen Körpers durch Erhitzen von Aminoisorosindon mit Barytwasser unter Druck.

Bei 8stündigem Erhitzen von Aminoisorosindon mit Barytwasser unter Druck auf 180° war ein grosser Teil des Aminoisorosindons noch unverändert; gleichzeitig war aber auch sowohl Oxyisorosindon als auch Naphtosafranol entstanden.

Das symm. Oxyisorosindon ist, den folgenden Versuchen nach, die wir damit angestellt, eine sehr beständige Verbindung.

d) Einwirkung von alkoholischem Kali auf Oxyisorosindon.

Nach ca. 50stündigem Kochen sowohl mit verdünnter, als auch mit stark concentrierter alkoholischer Kalilauge war dasselbe noch meist unverändert.

e) Einwirkung von alkoholischem Kali unter Druck auf Oxyisorosindon.

Wir erhitzten ferner 1 gr Oxyisorosindon mit einer Lösung von 10 gr Aetzkali in 30 ccm Alkohol 8 Stunden lang unter Druck auf 160°. Der grösste Teil war dabei unverändert geblieben, ein ganz kleiner Teil davon war in den unter IV. b beschriebenen Körper übergegangen.

f) Einwirkung verdünnter Säuren auf Oxyisorosindon.

Ebenso bleibt das Oxyisorosindon durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren unverändert.

g) Einwirkung von Säuren unter Druck auf Oxyisorosindon.

Erhitzt man dasselbe mit Eisessig und Druck 50 Stunden lang auf 180°, so bleibt ebenfalls ein grosser Teil davon unverändert. Ein Teil davon geht in den unter IV. b beschriebenen Körper über. Zu demselben Resultat kommt man auch, wenn man, anstatt Oxyisorosindon, Aminoisorosindon mit Salzsäure und Eisessig unter Druck 50 Stunden lang auf 180° erhitzt.

Aus all diesem geht hervor, dass das Oxyisorosindon sowohl gegen Säuren als auch gegen Alkalien ausserordentlich beständig ist.

h) Darstellung des sym. Methoxyisorosindons.

Man löst 2 gr Oxyisorosindon mit den entsprechenden Mengen Aetzkali und Jodmethyl in Holzgeist auf, kocht längere Zeit auf dem Wasserbade, destilliert überschüssiges Lösungsmittel ab, lässt auskrystallisieren und wäscht die Krystalle zur Entfernung des Jodkaliums mit heissem Wasser gut aus. Den Aether krystallisiert man dann aus Pyridin um. Derselbe scheidet sich hieraus in feinen, hochroten Nadeln ab. Der Methyl-Aether löst sich in Alkohol rotbraun mit rosa Abfluss. Die alkoholische Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser schwach rosarot, während die alkoholische Lösung des Oxyisorosindons beim Verdünnen mit Wasser gelb wird. Die alkoholische Lösung fluoresciert, allerdings nicht stark. In Pyridin löst sich der Methyl-Aether rubinrot, in concentrierter Schwefelsäure löst er sich blauviolett.

Diese Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser rot, dann gelb.

Die gelbe Lösung scheidet nach einigem Stehen braune Flocken ab. Gibt man zu der alkoholischen Lösung des Aethers concentrierte Salzsäure, so wird sie gelb, dann rot und zuletzt rotviolett. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung dann wieder zitronengelb. Der Schmelzpunkt des Aethers liegt bei ca. 300°.

Analyse:

Berechnet für $C_{23}H_{16}N_2O_2$

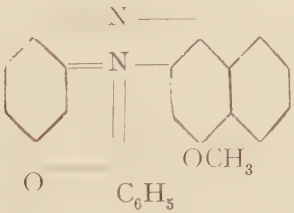
berechnet: 78,41% C, 4,55% H, 7,90% N.

gefunden: 78,25% C, 4,69% H, 8,06% N.

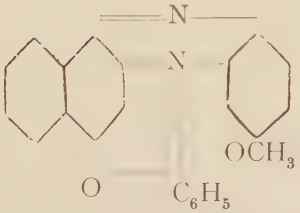
0,1783 gr ergaben bei 18° C und 739 mm Druck 12,6 ccm N.

0,2102 gr ergaben 0,6031 gr CO_2 und 0,0881 gr H_2O.

Was nun die Constitution des Aethers betrifft, so dürfte er nicht constituiert sein:



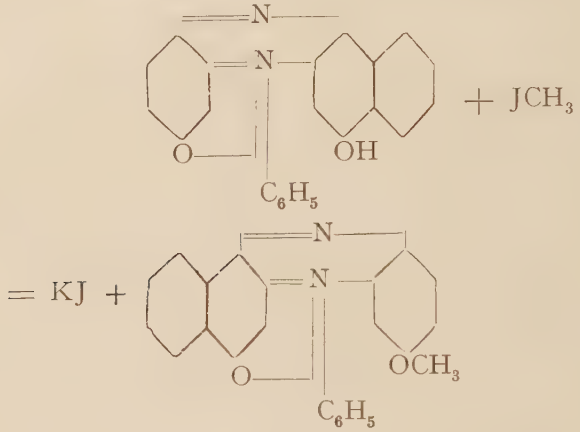
sondern



also identisch mit Naphtosafranol-Methyl-Aether sein (Ber. 31, 2483), dessen Reaktionen er gibt. Der FP.

ist allerdings etwas niedriger gefunden worden, nämlich statt 307° nur ca. 300°, wobei zu bemerken ist, dass dieser Schmelzpunkt erst nach 5—10maligem Umkrystallisieren erreicht wird.

Die Reaktion verläuft also wahrscheinlich:



i) Darstellung des sym. Aethoxyisorosindons.

Man löst 2 gr Oxyisorosindon mit den entsprechenden Mengen Aetzkali und Jodäthyl in ca. 1 Liter absolutem Aethyl-Alkohol, kocht längere Zeit auf dem Wasserbade, filtriert vom Ungelösten ab und dampft dann ca $^2/_3$ des Lösungsmittels ab. Der Aether scheidet sich sehr schwer aus der Lösung aus und kommt hierbei entweder als rotes krystallinisches Pulver oder als grünglänzende Nadeln heraus. Dieselben werden mit heissem Wasser gut nachgewaschen und aus Pyridin umkrystallisiert.

Auch aus diesem Lösungsmittel kommt der Aethyläther sehr schwer wieder heraus. Seine alkoholische Lösung ist um eine Nuance brauner als die des Methyläthers. In concentrierter Schwefelsäure löst er sich blauviolett. Gibt man zur alkoholischen Lösung

einige Tropfen Salzsäure, so wird sie gelb, auf Zusatz von viel Salzsäure rubinrot und zuletzt rotviolett. Beim Verdünnen mit Wasser wird die rote Lösung wieder zitronengelb. Die alkoholische Lösung dieses Aethers fluoresciert ebenfalls aber auch nicht stark. Beim Verdünnen mit Wasser wird sie rosarot, doch um eine Nuance brauner als die Lösung des Methyläthers. In Pyridin löst sich der Aether rotbrauu. Der Aether schmilzt bei 266°.

Analyse:

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_2O_2$

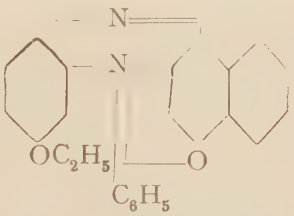
berechnet: 78,69% C, 4,92% H, 7,65% N

gefunden: 78,60% C, 4,94% H, 7,84% N.

0,1516 gr ergaben bei 19° C und 743 mm Druck 10,4 ccm N.

0,2027 gr ergaben 0,5842 gr CO_2 und 0,0895 gr H_2O.

Der Aether dürfte daher folgende Constitution besitzen:



Der Schmelzpunkt des Safranoläthyläthers wurde (Ber. 31, 2485 [1898]) bei 269° gefunden; nach den Eigenschaften sind beide Verbindungen, wie durch Vergleiche gefunden wurde, identisch.

k) Vergleich der Aether des Isooxyrosindons mit denen des Naphtosafranols.

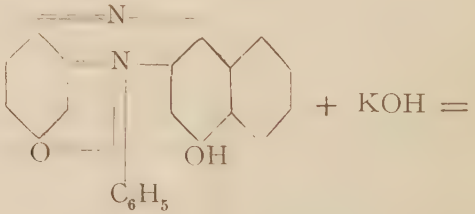
Es wurde schon unter III. e mitgeteilt, dass Aminoiserosindon, aus dem ja das symm. Oxyisoro-

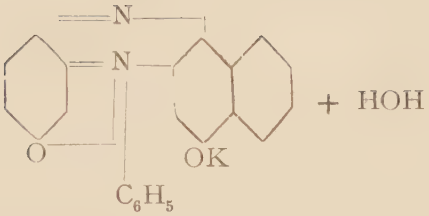
sindon entsteht, mit alkoholischem Kali in Naphtosafranol übergeht.

Vergleicht man nun die beiden dargestellten Aether des symm. Oxyisorosindons mit den entsprechenden Aethern des Naphtosafranols, so kann man ruhig behaupten, dass dieselben direkt mit einander identisch sind. Beide lösen sich in concentrierter Schwefelsäure blauviolett, die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser erst rot, dann gelb und scheidet nach längerem Stehen braune Flocken ab. Ihre Lösung in Alkohol hat beiderseits die gleiche Farbe. Giesst man zu dieser alkoholischen Lösung einige Tropfen Salzsäure, so wird sie zuerst gelb. Bei weiterem Zusatz von Salzsäure wird sie gelbrot, rubinrot und zuletzt rotviolett. Beim Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung wieder zitronengelb. Die Schmelzpunkte sind bei den Aethyläthern beinahe die gleichen; bei den Methyläthern ist die Differenz allerdings etwas grösser, doch kann dies nicht so sehr schwer ins Gewicht fallen, besonders wenn man bedenkt, dass der hohe Schmelzpunkt des Methyl-Naphtosafranols erst nach ca. 10—12maligem Umkrystallisieren aus Pyridin unter sehr grossem Substanzverlust erreicht wurde.

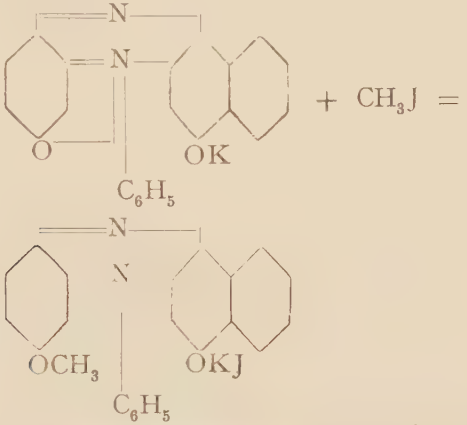
Der Vorgang bei der Methylierung dürfte sich wohl folgendermassen abspielen:

Zuerst entsteht das Kaliumsalz.

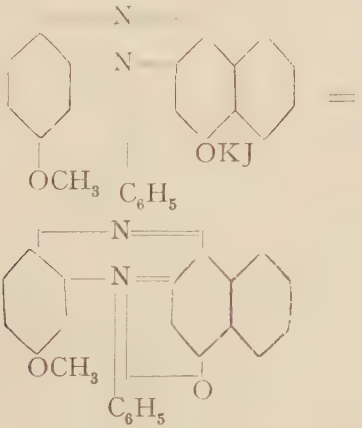




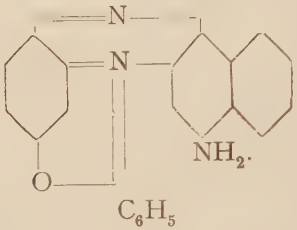
Fügt man nun Jodmethyl bei, so tritt die CH_3-Gruppe nicht an Stelle des K, sondern lagert sich an das Sauerstoff-Atom des Benzolkernes an.



Hierauf wird Jodkalium abgespalten, wobei die doppelte Bindung der Stickstoffatome wechselt:



Die Identität der Aether des symm. Oxyisorosindons mit denen des Naphtosafranols dürfte ein weiterer Beweis für unsere unter III. b vertretene Ansicht sein, dass die Aminogruppe beim Aminoisorosindon sich in der bereits angegebenen Stellung befindet, nämlich

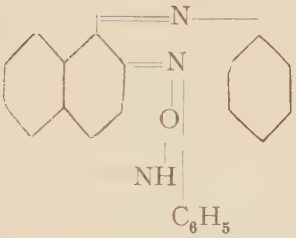


V. Teil.

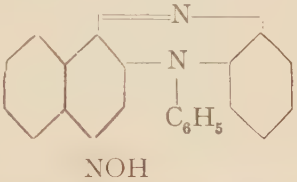
Rosindonoxim und seine Constitution.

(Näheres s. Ber. 30 II 1828, 31 I 299 (Rosindonchlorid), 33 II 1492 (Thiorosindon), 33 III 3558, 31, 2434 (Rosindonoxim.))

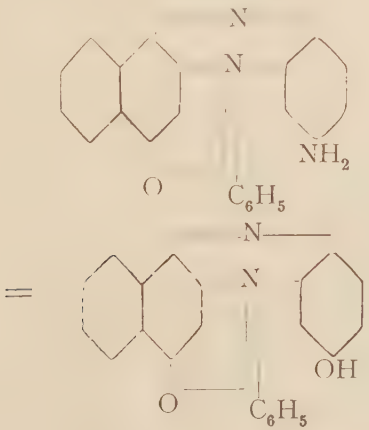
Nachdem wir gefunden, dass das Aminoisorosindon kein Oxim, sondern ein primäres Amin ist, versuchten wir nachzuweisen, ob dies bei der analogen Rosindonverbindung etwa auch der Fall sei. Bekanntlich ist es noch nicht gelungen, dieselbe durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Rosindon zu erhalten. Behandelt man dagegen Thiorosindon, das man aus Rosindondichlorid erhält, (s. Dissertationsschrift von Dilthey aus dem chem. Lab. Erlangen 1900) mit Hydroxylamin, so erhält man einen Körper, Rosindonoxim genannt, den Kehrmann auf andere Weise erhielt und dem er folgende Constitution zuschrieb:



Kehrmann legte also dieser Verbindung nicht die Constitution eines Oxims bei, — wie sie Dilthey später annahm, —

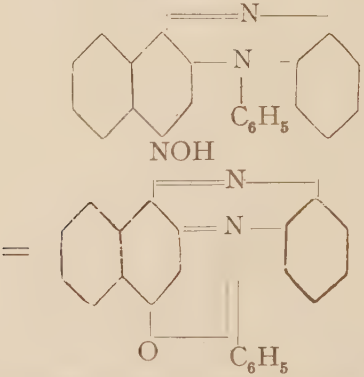


weil sie in Alkalien vollständig unlöslich sei und weil es nicht gelungen sei, das Acetylderivat darzustellen. Um nun zu sehen, ob dieser Körper nicht etwa ein primäres Amin sei, erhitzten wir ihn mit Salzsäure und Eisessig unter Druck 8 Stunden lang auf 195°. Falls dasselbe ein Amin wäre, so hätte hierbei das Naphtosafranol entstehen müssen:

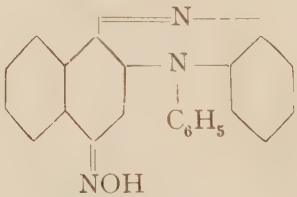


Dies war jedoch nicht der Fall, sondern wir erhielten hierbei Rosindon. Schmelzpunkt 258,5°. Diese Umsetzung geht sehr glatt von statten, man erhält direkt eine quantitative Ausbeute.

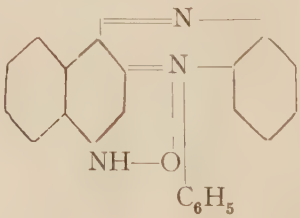
Demnach ist es ausgeschlossen, dass diese Verbindung ein Amin ist. Ferner folgt hieraus, dass die substituierende Gruppe NOH oder NH nur am Naphtalinkern sitzen kann.



Es kommt also diesem Körper, im Gegensatz zum Aminoisorosindon, eine der beiden, schon von Kehrmann und von Dilthey angenommene Constitution zu, entweder die Oximformel



oder die Anhydritformel:



Welche von beiden die richtige ist, konnte nicht festgestellt werden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der k. Universität Erlangen unter der äusserst liebenswürdigen Anleitung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer angefertigt.

Ihm spreche ich an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung sowie für das Interesse, das er meinen Studien jederzeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank aus.

Inhaltsverzeichnis.

A. Einleitung.

B. Experimentelles.

I. Einwirkung von concentrierter Salzsäure unter Druck auf Isorosindon.

II. Einwirkung von Ammoniak auf Isorosindon.

a) Einwirkung von wässerigem Ammoniak.

b) Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

III. Sym. Aminoisorosindon und seine Constitution.

a) Darstellung der Acetylverbindung.

b) Darstellung der Benzilidenverbindung.

c) Darstellung der p-Nitrobenzilidenverbindung.

d) Ueberführung von Aminoisorosindon in Isorosindon.

e) Ueberführung von Aminoisorosindon in Naphtosafranol.

f) Darstellung der Salze des Aminoisorosindons.

IV. Symetrisches Oxyisorosindon.

a) Darstellung durch Erhitzen von Aminoisorosindon mit Säuren unter Druck.

b) Entstehen desselben Körpers durch Erhitzen von Aminoisorosindon mit alkoholischem Kali unter Druck.

c) Entstehen des gleichen Körpers durch Erhitzen von Aminoisorosindon mit Barytwasser unter Druck.

d) Einwirkung von aikoholischem Kali auf Oxyisorosindon.

e) Einwirkung von alkoholischem Kali unter Druck auf Oxyisorosindon.

f) Einwirkuug verdünnter Säuren auf Oxyisorosindon.

g) Einwirkung von Säuren unter Druck auf Oxyisorosindon.

h) Darstellung des sym. Methoxyisorosindons.

i) Darstellung des sym. Aethoxyisorosindons.

k) Vergleich der Aether des Isooxyrosindons mit denen des Naphtosafranols.

V. Rosindonoxim und seine Constitution.

Lebenslauf.

Ich, Karl Friedrich Ludwig Adolph Arntz wurde am 9. Oktober 1880 als Sohn des Tuchfabrikanten Friedrich Arntz und seiner Ehefrau Luise, geb. Kehrer, zu Weidenthal in der Rheinpfalz geboren. Einer Religionsgemeinschaft gehöre ich nicht an. Ich besuchte in Weidenthal die Volksschule und trat dann in das Gymnasium zu Neustadt a. H. über, das ich im Juli 1899 absolvierte. Hierauf diente ich als Einjährig-Freiwilliger in Giessen, studierte dann 3 Jahre lang Forstwissenschaft an der k. b. forstlichen Hochschule zu Aschaffenburg. Sodann wandte ich mich dem Studium der Chemie zu und besuchte zu diesem Zwecke vom Winter-Semester 1903/04 bis zum Sommer-Semester 1905 die k. Universität München, im Sommer-Semester 1905 die grossherzogl. Universität Heidelberg und vom Winter-Semester 1905/06 bis Ende Sommer-Semester 1906 die k. Universität Erlangen, woselbst ich mit der Anfertigung dieser Arbeit meine Studien vollendete.